

PC-8285

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-694

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月5日

C 09 K 19/32
19/46
G 02 F 1/13

5 0 0

6516-4H
6516-4H
8910-2H

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

⑮ 発明の名称 液晶材料及びこれを用いた液晶表示素子

⑯ 特 願 平1-7840

⑰ 出 願 平1(1989)1月18日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)1月21日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-9616

㉑ 発 明 者 高 頭 孝 毅 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内

㉒ 発 明 者 坂 本 正 典 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内

㉓ 発 明 者 春 原 一 之 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内

㉔ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉕ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外1名

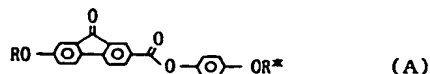
明 細 書

1. 発明の名称

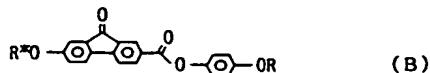
液晶材料及びこれを用いた液晶表示素子

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



もしくは



にて表わされる光学活性7-アルコキシ-2-フルオレノンカルボン酸4-アルコキシフェニルエステル

〔ただし、式(A),(B)中のRはアルキル基、R*は不飽和炭素原子を有する光学活性基を示す。〕

を含んでなる液晶材料。

㉖ 一般式(A),(B)中のRが炭素数3~18の直鎖アルキル基であることを特徴とする請求項1記載の液晶材料。

㉗ 一般式(A),(B)中のR*が光学活性な2-

メチルブチル基であることを特徴とする請求項1記載の液晶材料。

㉘ 一般式(A),(B)中のR*が光学活性な2-オクチル基であることを特徴とする請求項1記載の液晶材料。

㉙ 請求項1記載の液晶材料を用いてなることを特徴とする液晶表示素子。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な液晶材料及びこれを用いた液晶表示素子に関し、特にキラルスメクチックC相を有する強誘電性液晶に関する。

〔従来の技術〕

液晶は、従来より小型フラットパネルディスプレイの本命として電卓、時計等に広く用いられている。また、最近では自動車用ディスプレイ、パーソナルコンピュータ用ディスプレイとしても用いられている。更に、小型液晶テレビのような動両用ディスプレイにも応用され始めている。

ところで、従来、電卓、時計等に用いられている液晶としてはツイストネマチック液晶が知られている。しかしながら、この液晶を用いた表示方式では応答速度が不充分であることや、クロストークが発生する等の問題があった。このため、この液晶は動画用の大画面ディスプレイ等、速い応答速度が要求されるものへの応用は困難であつた。

こうした問題を解決するために、thin film transistor (TFT) を用いたアクティブマトリックスのような方式も開発されているが、製造コストが高い等の問題があった。

こうしたことから、ツイストネマチック液晶を用いた表示方式に代るものとして、強誘電性液晶による表示方式が注目されている。この方式は、1975年に R. B. Meyer らにより発表されたもので、従来の方式に比べて応答速度が速いこと、メモリ効果を持つこと等の特長を有している。この強誘電性液晶は、液晶形態がキラルスメクチック C 相をとるものである。こうした強誘電性液晶となり得る材料としては、従来より多数のものが知られて

ている。

しかしながら、従来の強誘電性液晶材料は空気中の水分や光等に対して不安定であり、しかもキラルスメクチック C 相をとる温度範囲が狭く、使用上の制約が大きいという問題があった。

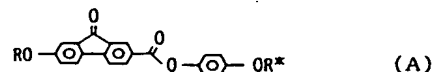
(発明が解決しようとする課題)

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、キラルスメクチック C 相の温度範囲を拡大でき、かつ熱力学的な安定性の優れた液晶材料及びこれを用いた液晶表示素子を提供することを目的とするものである。

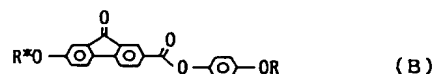
(発明の構成)

(課題を解決するための手段及び作用)

本発明の液晶材料は、一般式



もしくは



で表わされる光学活性 7-アルコキシ-2-フル

オレノンカルボン酸 4-アルコキシフェニルエステル

(ただし、式(A),(B)中の R はアルキル基、R* は不飽和炭素原子を有する光学活性基を示す)を含んでなるものである。

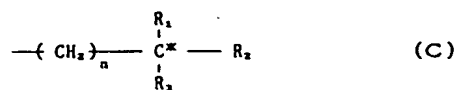
また本発明は、上記一般式(A)もしくは(B)で表わされる液晶材料を用いてなる液晶表示素子である。

本発明の液晶材料は、一般式(A),(B)で表わされる 7-アルコキシ-2-フルオレノンカルボン酸 4-アルコキシフェニルエステルのうち 2 種以上混合するか、又はこれらとキラルスメクチック C 相を示す他の化合物とを混合したものでよい。

上記一般式(A),(B)中の R としては、キラルスメクチック C 相の温度範囲を拡大する観点から、炭素数 3~18 の直鎖アルキル基が選定されるが、炭素数 4~14 の直鎖状アルキル基を選定することがより好ましい。

上記一般式(A),(B)中の R* としては、キラ

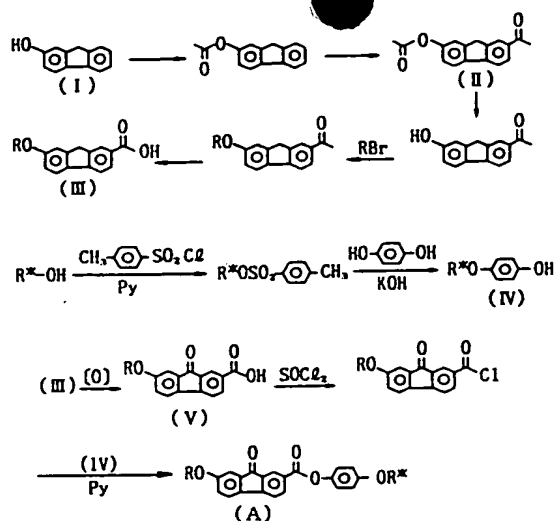
ルスメクチック C 相の温度範囲を拡大する観点から、下記一般式



(ただし、一般式(C)中の R₁~R₃ はアルキル基、ハロゲン基、シアノ基、トリフルオロアルキル基、水素原子のいずれかであり、R₁≠R₂、R₂≠R₃、R₃≠R₁ をともに満足し、n は 0~15 の整数(好ましくは 0~8 の整数)を示す)

にて表わされる不飽和炭素原子を有するアルキル基を用いることが望ましい。これらのうちでも、2-メチルブチル基、2-オクチル基を用いることがより好ましい。

本発明の液晶材料となる光学活性 7-アルコキシ-2-フルオレノンカルボン酸 4-アルコキシフェニルエステルは以下に示す反応に従って製造することができる。



まず、市販のフルオレンから、例えば、Org. Synth., 1933, 13, 74に開示されている3段階の反応を経て、7-ヒドロキシフルオレン(I)を合成する。次に、C.H.Coak等、J. Org. Chem., 1954, 19, 626に開示された方法に従い、(I)~(II)までの反応を行なう。更に、G.W.Gray等、J. Chem. Soc., 1957, 3228に開示された方法に

オレノンカルボン酸4-アルコキシフェニルエステルは、キラルスメクチックC相の温度範囲が広く、かつ熱力学的な安定性が優れているので、特にこれらの2種以上を混合するか、又はこれらとキラルスメクチックC相を示す他の化合物を混合することにより、使用上の制約の少ないディスプレイ等の液晶表示素子を提供できる。

(実施例)

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

合成例1

まず、公知の方法により、7-オクチルオキシフルオレン-2-カルボン酸を合成した。この7-オクチルオキシフルオレン-2-カルボン酸4.00g(0.0118 mol)を1gの酢酸に溶解し、これに20.0gの重クロム酸ナトリウムを加えた。この溶液を3時間加熱還流した後、室温まで冷却した。析出してきた沈殿をろ取し、酢酸で2回、キシレンで2回再結晶化して、1.99g(収率48%)の黄色結晶を得た。

従い、(II)~(III)までの反応を行なう。

一方、光学活性アルコールをピリジン中でp-トルエンスルホン酸クロリドと反応させ、光学活性アルコールのp-トルエンスルホン酸塩とした後、ヒドロキノンと反応させて、光学活性アルコールのヒドロキノンエステル(IV)を合成する。

更に、上記(III)を酢酸中、重クロム酸ナトリウム又は重クロム酸アンモニウムで酸化して7-アルコキシフルオレン-2-カルボン酸(V)とし、塩化チオニルにより酸塩化物とした後、ピリジン中で(IV)と反応させることにより、光学活性7-アルコキシ-2-フルオレンカルボン酸4-アルコキシフェニルエステル(A)を製造する。

なお一般式(B)で表わされる光学活性7-アルコキシ-2-フルオレンカルボン酸4-アルコキシフェニルエステルは上記方法中、R-BrをR*-Brとし、R*-OHをR-OHとする以外は全く同じ方法で製造することができる。

本発明の液晶材料を構成する、一般式(A),(B)で表わされる光学活性7-アルコキシ-2-フル

この結晶のIRスペクトル及びNMRスペクトルを測定したところ、7-オクチルオキシフルオレン-2-カルボン酸であることが確認された。

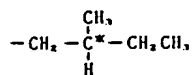
次に、上記のようにして得られた7-オクチルオキシフルオレン-2-カルボン酸1.75g(0.005 mol)と塩化チオニル10mlとを攪拌しながら1時間還流させた。つづいて、過剰の塩化チオニルを除去した後、n-ヘキサンにより再結晶化して、1.76g(収率75%)の黄白色結晶(酸塩化物)を得た。

つづいて、上記酸塩化物1.39g(3.75×10⁻³ mol)を10mlのピリジンに溶解した溶液に、4-(+)-2-メチルブトキシフェノール0.947g(5.26×10⁻³ mol)を5mlのピリジンに溶解した溶液を5分間かけて滴下した後、攪拌しながら、油浴を用いて90℃で4時間加熱した。このピリジン溶液を室温まで冷却した後、500mlのイオン交換水中に注いで生成物を沈殿させ、この沈殿物をろ取した。得られた生成物をエタノールにより3回再結晶して黄色針状品1.55g(3.01×10⁻³ mol, 80%)を得た。

この結晶の元素分析を行った所、C: 77.1 H:

7.5 O : 1.52 (計算値 C : 77.04, H : 7.39, O : 15.56)であった。また、この結晶の重クロロホルム溶液のNMRスペクトルを第1図に示す。

これらNMRスペクトル、元素分析、またIRスペクトルMSスペクトルから、この黄色結晶は、一般式(A)のRとしてC₆H₅が、R*として



が、それぞれ導入された7-オクチルオキシフルオレノン-2-カルボン酸4-(+)-2-メチルブチルフェニルエステルであることが確認された。合成例2~6

7-ヘキシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸、7-ノニルオキシフルオレノン-2-カルボン酸、7-デシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸、7-ドデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸、7-テトラデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸をそれぞれ0.1mol用意し合成例1と同様な反応を行ない、7-ヘキシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸4-(+)-2-

メチルブトキシフェニルエステル、7-ノニルオキシフルオレノン-2-カルボン酸4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル、7-デシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル、7-ドデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル、7-テトラデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステルを合成した。これらの化合物は、NMRスペクトル、元素分析IRスペクトル、マススペクトルから一般式(A)で表わされる構造であることが確認された。

これらの相転移温度を第1表に示す。

(以下余白)

実施例1~2

上記合成例1~6で合成された6種の化合物のうち、それぞれ第2表に示したように3種の化合物を第2表に示す混合比(重量比)で混合し、得られた液晶材料のC→S_mC*, S_mC*→S_mA, S_mA→Iの各相転移温度を測定した。その結果を第2表に併記する。

(以下余白)

第1表

化合物名	相転移温度(°C)		
	C→S _m C*	S _m C*→S _m A	S _m A→I
合成例1 7-オクチルオキシフルオレノン-2-カルボン酸 4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	101	140	158
合成例2 7-ヘキシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸 4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	100	125	165
合成例3 7-ノニルオキシフルオレノン-2-カルボン酸 4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	104	145	158
合成例4 7-デシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸 4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	112	157	166
合成例5 7-ドデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸 4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	104	158	163
合成例6 7-テトラデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸 4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	95	*	147

* 合成例6において7-テトラデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステルはS_mA相が出現しない。

第 2 表

	(化 合 物)	混合比	相 転 移 温 度 (°C)	
			$C \rightarrow S_2C^*$	$S_2C^* \rightarrow S_2A \rightarrow I$
実施例 1	7-ヘキシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸	1		
	4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	1		
	7-オクチルオキシフルオレノン-2-カルボン酸	1	60	105
	4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	1		155
実施例 2	7-ヘキシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸	1		
	4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	1		
	7-ドデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸	1	63	113
	4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	1		156
実施例 3	7-ヘキシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸	1		
	4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	1		
	7-オクチルオキシフルオレノン-2-カルボン酸	1	68	115
	4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	1		150
実施例 4	7-ヘキシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸	1		
	4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	1		
	7-オクチルオキシフルオレノン-2-カルボン酸	1	63	115
	4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	1		150
実施例 5	7-ヘキシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸	1		
	4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	1		
	7-オクチルオキシフルオレノン-2-カルボン酸	1	62	113
	4-(+)-2-メチルブトキシフェニルエステル	0.5		152

の特性図にそれぞれ示す。

(以下余白)

合成例 7 ~ 9

7-デシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸、7-ドデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸、7-テトラデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸をそれぞれ0.1mol用意し、光学活性なS4-(2-オクチルオキシ)フェノールと合成例1~6と同様の方法で反応を行い、光学活性な、S7-デシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸4-(2-オクチルオキシ)フェニルエステル、S7-ドデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸4-(2-オクチルオキシ)フェニルエステル、S7-テトラデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸4-(2-オクチルオキシ)フェニルエステルを合成した。

これらの化合物はNMRスペクトル、元素分析、IRスペクトル、マスマスペクトルによりその構造を確認した。

こうして得られた化合物の相転移温度を第3表に示す。またこれらの自発分極の温度変化を第2図の特性図に、またチルト角の温度変化を第3図

第 3 表

	化 合 物 名	相 転 移 温 度 (°C)		
		$C \rightarrow S_2C^*$	$S_2C^* \rightarrow S_2A$	$S_2A \rightarrow I$
合成例 7	7-デシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸 4-(2-オクチルオキシ)フェニルエステル	81.0	117.5	126.7
合成例 8	7-ドデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸 4-(2-オクチルオキシ)フェニルエステル	80.9	122.5	125.9
合成例 9	7-テトラデシルオキシフルオレノン-2-カルボン酸 4-(2-オクチルオキシ)フェニルエステル	79.0	—	115.0 ($S_2C^* \rightarrow I$)

第 4 表

	構 造 式	(wt%) 混合率
1		10.0
2		10.0
3		10.0
4		10.0
5		5.0
6		5.0
7		5.0
8		20.0
9		15.0
10		10.0

実施例 6

第 4 表に示したように、本発明に係る化合物を含む10種類の化合物を表に示した割合で混合して液晶材料を調製した。

(以下余白)

この液晶材料の S_mC* 相を示す温度範囲は -5℃～90℃であった。

次に以上のようにして得られた液晶材料を液晶表示素子のセルに注入し、その応答速度を測定した。

第 4 図はこの液晶表示素子のセル構造を示した概略縦断面図である。ここでは、ガラス基板(11a, 12a)上に形成された透明電極(12b, 12b)の上にポリイミド配向膜(11c, 12c)が形成されて基板 11, 12 を構成している。この 2 枚の基板が、配向膜を形成した例を対向させて配置され、さらに本発明に係る液晶材料 14 を注入後、その周辺部がシール材 13 によって密閉されて表示素子としている。ここで、これら 2 枚の基板は、ギャップ材 15 により所定の間隔に保持されている。なお図ではこの液晶表示素子を駆動するための外部電極 16 もあわせて示している。

この表示素子を室温(25℃)において測定した結果、その応答速度は 245ms であった。

(発明の効果)

以上詳述したように本発明の液晶材料によれば、キラルスメクチック C 相の温度範囲が広く、かつ安定性が優れているので、使用上の制約の少ない液晶表示素子を提供できる等顕著な効果を奏するものである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、合成例 1 で合成された 7-オクチルオキシフルオレノン-2-カルボン酸-2-メチルブチルエステルの NMR-スペクトルを示す図、第 2 図は合成例 7～9 で合成した化合物の自発分極の温度変化を示す特性図、第 3 図は合成例 7～9 で合成した化合物のチルト角の温度変化を示す特性図、第 4 図は実施例 6 で用いた液晶表示素子のセル構造を示す概略縦断面図である。

11, 12…基板

13…シール材

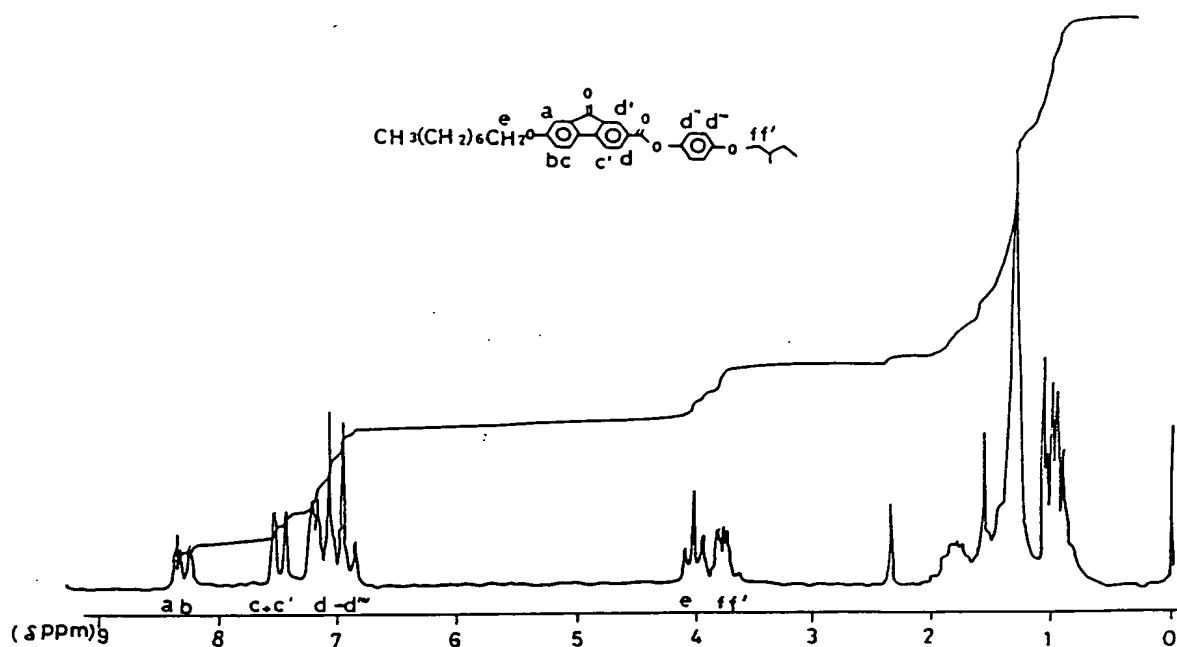
14…液晶材料

15…ギャップ材

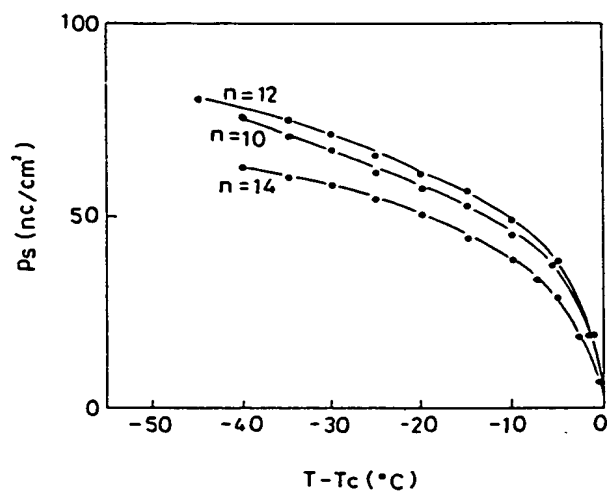
16…外部電極

代理人 弁理士 則 近 憲 佑

同 松 山 允 之



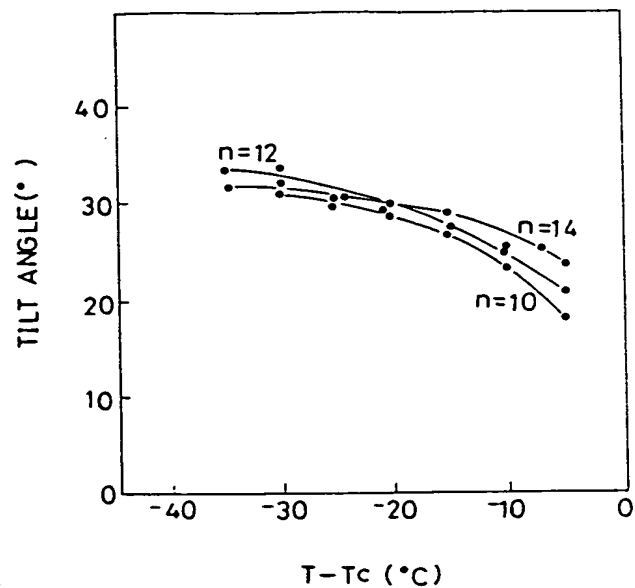
第 1 図



Chemical structure of the polymer repeat unit: $\text{R}_n\text{O}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{Ar}_2-\text{CO}-\text{Ar}_3-\text{O}-\text{Ar}_4-\text{O}-$ where Ar_1 and Ar_2 are benzene rings, and Ar_3 and Ar_4 are 4,4'-diphenylene rings. R_n is a linear alkyl chain with n carbon atoms.

(R_n は炭素数 n の直鎖アルキル基を表す.)
の自発分極の温度変化。

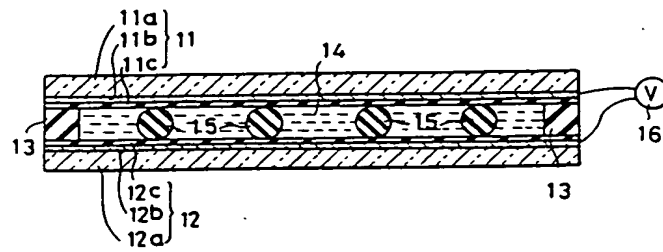
第 2 図



Chemical structure of the polymer repeat unit: $\text{R}_n\text{O}-\text{Ar}_1-\text{CO}-\text{Ar}_2-\text{CO}-\text{Ar}_3-\text{O}-\text{Ar}_4-\text{O}-$ where Ar_1 and Ar_2 are benzene rings, and Ar_3 and Ar_4 are 4,4'-diphenylene rings. R_n is a linear alkyl chain with n carbon atoms.

(R_n は炭素数 n の直鎖アルキル基を表す.)
のチルト角の温度変化。

第 3 図



第 4 図